

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-335367

(43)Date of publication of application : 04.12.2001

(51)Int.Cl.

C04B 35/547

C04B 35/495

H01L 35/16

H01L 35/34

(21)Application number : 2000-152779

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY
CORP

NATIONAL INSTITUTE FOR
MATERIALS SCIENCE

(22)Date of filing : 19.05.2000

(72)Inventor : KAMIMURA YUICHIRO

MITOMO MAMORU

NISHIMURA SATOYUKI

HIRAI SHINJI

SHIMAKAGE KAZUNOBU

(54) LANTHANUM SULFIDE OR CERIUM SULFIDE SINTERED COMPACT AND
MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a novel material having a large Seebeck coefficient and therefore suitable as a thermoelectric conversion material.

SOLUTION: This sintered compact comprises La₂S₃ or Ce₂S₃, having a mixed β - and γ -phase in its crystalline structure and having a Seebeck coefficient larger than that of a single γ -phase. The material is produced by hot-pressing highly purified, pulverized La₂S₃ in β -phase or Ce₂S₃ in α -phase controlling the oxygen content in a specified range and suppressing the carbon impurity content in a carbon-made mold where the inner surface is coated with h-BN in vacuum.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-335367

(P2001-335367A)

(43) 公開日 平成13年12月4日 (2001.12.4)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームト* (参考)

C 0 4 B 35/547

H 0 1 L 35/16

4 G 0 3 0

35/495

35/34

H 0 1 L 35/16

C 0 4 B 35/00

T

35/34

J

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-152779(P2000-152779)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(22) 出願日 平成12年5月19日 (2000.5.19)

(71) 出願人 301023238

独立行政法人物質・材料研究機構

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

(72) 発明者 上村 揚一郎

茨城県牛久市上柏田3-66-2

(72) 発明者 三友 護

茨城県牛久市南2-52-2

(74) 代理人 100108671

弁理士 西 義之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硫化ランタンまたは硫化セリウム焼結体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ゼーベック係数の大きな熱電変換材料として優れた新規材料の提供。

【構成】 組成が La_2S_3 または Ce_2S_3 であり、結晶構造が β 相と γ 相の混合相からなり、ゼーベック係数が γ 単相のものより大きい硫化ランタンまたは硫化セリウム焼結体。酸素濃度を一定範囲とし、炭素不純物濃度を抑制した高純度の β 相の La_2S_3 粉末原料または α 相の Ce_2S_3 粉末原料を、内面に $h-BN$ を塗布した炭素製型に入れ、真空中でホットプレスすることによってゼーベック係数が大きい β と γ の混合相が形成される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 組成が La_2S_3 または Ce_2S_3 で示され、結晶構造が β と γ の混合相からなり、ゼーベック係数が γ 単相のときより大きい値を有することを特徴とする硫化ランタン焼結体または硫化セリウム焼結体。

【請求項 2】 酸素濃度が 0.7～1.0 質量%の β 相の La_2S_3 粉末原料または酸素濃度が 0.9～1.7 質量%の α 相の Ce_2S_3 粉末原料を焼結して得られたことを特徴とする請求項 1 記載の硫化ランタンまたは硫化セリウム焼結体。

【請求項 3】 La_2S_3 粉末原料または Ce_2S_3 粉末原料の炭素不純物濃度が 0.1 質量%以下であることを特徴とする請求項 2 記載の硫化ランタンまたは硫化セリウム焼結体。

【請求項 4】 ゼーベック係数が 60℃で 1000 ($\mu\text{V}/\text{K}$) 以上の値を有することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の硫化ランタンまたは硫化セリウム焼結体。

【請求項 5】 請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の硫化ランタンまたは硫化セリウム焼結体からなることを特徴とする熱電変換材料。

【請求項 6】 酸素濃度が 0.7～1.0 質量%の β 相の La_2S_3 粉末原料または酸素濃度が 0.9～1.7 質量%の α 相の Ce_2S_3 粉末原料を、内面に六方晶層状型窒化ホウ素 (h-BN) を被覆した炭素製型に入れ、真空中で 1600～2000 K で、 β 相が消滅しない処理時間内で加圧焼結することを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の硫化ランタンまたは硫化セリウム焼結体の製造方法。

【請求項 7】 La_2S_3 粉末原料または Ce_2S_3 粉末原料の炭素不純物濃度が 0.1 質量%以下であることを特徴とする請求項 6 記載の硫化ランタンまたは硫化セリウム焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特に、熱電変換材料として有用な、大きな熱起電力を有する硫化ランタン焼結体または硫化セリウム焼結体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 熱電変換材料の応用は、多岐に亘っている。熱エネルギーを電気エネルギーに変換するクリーンエネルギー源としての利用が最も期待されるところであるが、ペルチェ効果を利用するものとして小型冷凍器、放熱板、高温槽、電熱用等が考えられ、また実現されている。

【0003】 熱起電力は、2 種の電気伝導体を接合したとき 2 接点間の温度差 ΔT により発生する電圧 V で、それらの間には $V = \alpha \Delta T$ の関係がある。この α のことをゼーベック係数という。この熱起電力を利用して、熱エ

ネルギーを電気エネルギーに変換する際に、熱電材料の有効性を示す指標として、電気伝導度 σ 、熱伝導度 κ を使って、式、 $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$ 、で示される性能指数 Z が用いられている。この Z の値の大きい材料ほど優れた熱電材料となる。

【0004】 既に報告され、または利用されている熱電材料は多く、現在最も大きい性能指数が得られているのは $\text{Bi}-\text{Te}$ 系の物質で、約 3×10^{-3} ($1/\text{K}$) の値を示しているが、それらの物質のゼーベック係数の値は、約 200 ($\mu\text{V}/\text{K}$) 程度である（「実用新素材技術便覧」通産資料調査会、1996、904）。

【0005】 希土類元素の硫化物は、大きなゼーベック係数を持ち、ランタノイド三硫化物の中でも La から Nd までの硫化物は、低温安定相である斜方晶の α 相から正方晶の β 相、さらに、高温安定相である立方晶 Th_3P_4 型の γ 相へと不可逆変態し、特に、 La_2S_3 は、373 K で $+354 \mu\text{V} \cdot \text{deg}^{-1}$ 、 Ce_2S_3 は、373 K で $+574 \mu\text{V} \cdot \text{deg}^{-1}$ のゼーベック係数を有する熱電材料であることが報告されている（ゲ・ヴェ・サムソノフ他：「硫化物便覧」、日・ソ通信社、1974、p108）。

【0006】 また、硫化ランタン $\text{La}_{1-x}\text{S}_3$ および $\text{La}-\text{A}-\text{S}$ 系（ A は Ca または Ba ）において、最大 2.9×10^{-4} ($1/\text{K}$) の性能指数が得られたことが報告されている（勝山 茂他「熱電変換シンポジウム'99 論文集」、1999、56）。しかし、そこで報告されているゼーベック係数は最大値で約 100 ($\mu\text{V}/\text{K}$) である。なお、本発明者らは、 Ce_2S_3 粉末の結晶構造、化学分析値、粒度分布等に関して先に発表した（*J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 1998, 145）。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 熱電変換材料の上述の性能指数 Z を求める式において、3 種の物理的性質がその値を決定しているが、ゼーベック係数 α の値は 2 乗で Z の値を大きくすることから、この α 値の大きな物質がより優れた熱電材料となり得る。そこで、本発明は、大きなゼーベック係数 α を持ち、高い性能指数 Z を持つ新規な材料の開発を目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、 La_2O_3 粉末を用いた CS_2 ガス硫化法により La_2S_3 粉末を合成し、1023 K 以上の硫化温度では β - La_2S_3 ($=\text{La}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$) 単相が得られること確認し、この β 相中の酸素濃度は、硫化時間を 28.8 ks 一定とした場合、1023 K では 0.91 質量%（炭素不純物濃度は 0.02 質量%）、1273 K では 0.18 質量%となり、高温の硫化ほど酸素濃度が低下することを報告してきた（平井ら：「第 124 回日本金属学会春期大会講演概要」、1999、149）。

【0009】同様の方法によりセリウム硫化物粉末も合成できた。得られたセリウム硫化物粉末は、XRD法により構造解析を、また化学分析によりその組成を決定した。セリウム硫化物粉末は、 α の結晶構造を持つ Ce_2S_3 であることを確認した。また、 Ce_2S_3 の酸素濃度および炭素不純物濃度は、例えば、硫化時間28.8ks、973Kでは酸素濃度1.30質量%、炭素不純物濃度0.10質量%であった。

【0010】本発明者らは、上記の CS_2 ガス硫化法により合成した炭素不純物濃度が小さく、酸素濃度が一定範囲の高純度の La_2S_3 または Ce_2S_3 粉末を原料として、それらを適当な圧力、温度条件において真空中で焼結することにより、 γ 相に β 相が混合した相となり、この混合相は、 γ 相単相より大きなゼーベック係数を持ち、原料粉末の酸素濃度と焼結温度の条件を選択することにより非常に大きなゼーベック係数を持つ La_2S_3 焼結体または Ce_2S_3 焼結体を作製できることを見出した。

【0011】すなわち、本発明は、組成が La_2S_3 または Ce_2S_3 で示され、結晶構造が β と γ の混合相からなり、ゼーベック係数が γ 単相のときより大きい値を有することを特徴とする硫化ランタンまたは硫化セリウム焼結体である。

【0012】また、本発明は、酸素濃度が0.7~1.0質量%の β 相の La_2S_3 粉末原料または酸素濃度が0.9~1.7質量% α 相の Ce_2S_3 粉末原料を焼結して得られたことを特徴とする上記の硫化ランタン焼結体である。

【0013】また、本発明は、ゼーベック係数が60℃で1000($\mu\text{V}/\text{K}$)以上の値を有することを特徴とする上記の硫化ランタンまたは硫化セリウム焼結体である。

【0014】また、本発明は、上記の焼結体からなることを特徴とする熱電変換材料である。

【0015】さらに、本発明は、酸素濃度が0.7~1.0質量%の β 相の La_2S_3 粉末原料または酸素濃度が0.9~1.7質量%の α 相の Ce_2S_3 粉末原料を、内面に六方晶層状型窒化ホウ素(h-BN)を被覆した炭素製型に入れ、真空中で1600~2000Kで加圧焼結することを特徴とする上記の硫化ランタンまたは硫化セリウム焼結体の製造方法である。

【0016】本発明の製造方法において、 β 相の La_2S_3 粉末原料中の酸素濃度は0.7~1.0質量%とする。また α 相の Ce_2S_3 粉末原料中の酸素濃度は0.9~1.7質量%とする。このように酸素濃度範囲を規定するのは、粉末原料中の酸素濃度は、焼結体の単相化やゼーベック係数に影響を及ぼすからである。例えば、焼結温度を1973K一定とした場合、酸素濃度が0.18質量%の β 単相粉末を出発原料に用いると γ 単相の焼結体を得られ、一方、0.91質量%の β 単相粉末で

は γ と β の混合相の焼結体を得られる。

【0017】このような、 γ 相が安定な高温において β 相が生成することは、 Nd_2S_3 や Pr_2S_3 の場合と同様に酸素に影響され、 β 相が正方晶の単位格子の中心に O^{2-} を配位しているためと推定される。上記の酸素濃度範囲以外では、大きなゼーベック係数を得るのは困難である。

【0018】粉末原料中の不純物炭素濃度も焼結体の単相化やゼーベック係数に影響を及ぼす。炭素不純物濃度が大きいと、炭素は焼結中に酸素と反応して気化し、酸素濃度が不足となる。粉末原料中の炭素不純物濃度は、LECO社製の同時分析装置により測定して検出されないことが望ましく、許容濃度は0.1質量%以下、より好ましくは0.08質量%以下である。

【0019】本発明によれば、ゼーベック係数の最も大きい値は、 La_2S_3 焼結体で19800($\mu\text{V}/\text{K}$)、 Ce_2S_3 焼結体で9700($\mu\text{V}/\text{K}$)が得られる。ゼーベック係数が60℃で1000($\mu\text{V}/\text{K}$)以上であれば、熱電材料として有用性が大きい。なお、上記の原料粉末を用いて製造した La_2S_3 焼結体であっても、その結晶構造が γ 単相のものでは、333Kにおけるゼーベック係数は+392 $\mu\text{V}\cdot\text{deg}^{-1}$ であった。これは、従来の報告値(ゲ・ヴェ・サムソフ：硫化物便覧、日・ソ通信社、1974、108)より若干増加している。また、 β 単相のものは完全な絶縁体である。

【0020】本発明の La_2S_3 焼結体または Ce_2S_3 焼結体は、高温半導体特性と大きなゼーベック係数を持ち、熱電変換材料として優れた材料である。また、 La_2S_3 焼結体は、2368 \pm 30Kの高融点、優れた耐熱衝撃性と熱力学的安定性を持ち、高純度金属溶解用耐火物としての用途や鮮やかな黄色であり、粉末はプラスチックや塗料の顔料としての用途がある。また、 Ce_2S_3 焼結体は、 La_2S_3 焼結体と同様、高い融点(2163 \pm 50K)を持ち、顔料等の用途の他に La_2S_3 焼結体と同様の用途を有している。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明の製造方法において、出発原料の La_2S_3 粉末または Ce_2S_3 粉末は、 La_2O_3 粉末または Ce_2O_3 粉末を CS_2 ガス硫化法によって製造したものを用いる。 La_2S_3 粉末または Ce_2S_3 粉末の粒径は70 μm 以下が好ましい。粒径が70 μm を超える粒子が存在すると焼結性が劣化する。粒子の小さい方は、焼結性に影響しないので粒径の下限は特に限定されない。

【0022】粉末原料中の酸素濃度は、硫化時間を一定とした場合、高温の硫化ほど酸素濃度が低下することが知られているので、温度の調整により酸素濃度を調整できる。酸素濃度が多い場合には焼結温度は低めとする。

【0023】加圧焼結により β 相および γ 相の混合相の

焼結体を作製するためには、内面にh-BNを塗布して被覆した炭素製型を用いる。炭素製型の内面に塗布したh-BNは、炭素製型から炭素が不純物として焼結体に侵入するのを防ぐとともに、炭素製型から焼結体を取り外す際の離型剤としての働きがある。

【0024】真空中、好ましくは 3×10^{-4} Pa以下の真空雰囲気中にて黒鉛製型中で1600~2000 Kまで一定の昇温速度で粉末原料を加熱し、続いて、0~2.7 ks保持して、所定の圧力、例えば、20 MPa、またはそれ以下の圧力を加えながら焼結（ホットプレス）することにより緻密な焼結体を作製する。加圧焼結の際の温度条件、保持時間は、 β 相と γ 相の混合相が形成される範囲で選択する。 β 相が無くならないで γ 相が生成する温度領域は1600~2000 K、より好ましくは1800~2000 Kの範囲であるが、高温で長時間となると β 相が消滅する。

【0025】

【実施例】実施例1

純度99.99質量%、平均粒径1.77 μ mの La_2O_3 粉末を石英ボートに乗せて電気炉中に挿入し、Ar雰囲気中で温度1073 Kに加熱し、 CS_2 溶液中から気化させた CS_2 ガスをAr搬送ガスを用いて導入し、8時間の硫化を行った。反応後の粉末は、MgOを内部標準としたX線回折法により β 相単相であることを確認した。また、組成については、希土類金属をキレート滴定法、硫黄、炭素、酸素をLECO社製の同時分析装置により決定した。その結果それらの組成は、 $\text{La}_2\text{S}_{2.53}\text{O}_{0.18}\text{C}_{0.02}$ (O_2 ; 0.76質量%)であった。

【0026】この粉末を内面をh-BNで被覆した黒鉛製型に入れ、粉末に10 MPaの圧力を加えながら1973 Kまで加熱し、保持することなく加熱を終了させ、焼結体を作成した。得られた焼結体は、X線回折法による構造解析から β 相と γ 相の混合相であることを確認した。この焼結体を $3 \times 3 \times 5$ (mm^3)に切り出して試料とし、273~473 Kにおけるゼーベック係数を測定し、60°Cで19800 ($\mu\text{V}/\text{K}$)の値を得た。

【0027】実施例2

実施例1と同じ条件で作成した組成 $\text{La}_2\text{S}_{2.53}\text{O}_{0.18}\text{C}_{0.02}$ (O_2 ; 0.76質量%)の粉末をh-BNで内面を被覆した黒鉛製型に入れ、20 MPaの圧力を加えながら1823 Kまで加熱し、45分間保持して焼結体を作成した。得られた焼結体を $3 \times 3 \times 5$ (mm^3)に切り出して試料とし、ゼーベック係数を測定し、60°Cで7000 ($\mu\text{V}/\text{K}$)の値を得た。

【0028】実施例3

実施例1と同様の La_2O_3 粉末を石英ボートに乗せて電気炉内に挿入し、Ar雰囲気中で温度1023 Kに加熱し、 CS_2 溶液中から気化させた CS_2 ガスをAr搬送ガスを用いて導入し、8時間の硫化を行った。反応後の粉末はX線回折法により β 相単相であることを確認し

た。また組成については、実施例1と同じ方法で分析を行い、 $\text{La}_{2.13}\text{S}_3\text{O}_{0.23}\text{C}_{0.01}$ (O_2 ; 0.91質量%)の組成を得た。

【0029】この粉末をh-BNで内面を被覆した黒鉛製型に入れ、20 MPaの圧力を加えながら1973 Kまで加熱し、45分間保持して焼結体を作成した。得られた焼結体はX線回折法による構造解析から β 相と γ 相の混合相であることを確認した。得られた焼結体を $3 \times 3 \times 5$ (mm^3)に切り出して試料とし、ゼーベック係数を測定し、60°Cで9300 ($\mu\text{V}/\text{K}$)の値を得た。

【0030】実施例4

純度99.99%、平均粒径2.25 μ mの酸化セリウム Ce_2O_3 粉末を石英ボートに乗せて電気炉内に挿入し、Ar雰囲気中で温度973 Kに加熱し、 CS_2 溶液中から気化させた CS_2 ガスをAr搬送ガスを用いて導入し、8時間の硫化を行った。反応後の粉末はX線回折法により α 相単相であることを確認した。また、組成については、実施例1と同じ方法で分析を行い、 $\text{Ce}_{1.65}\text{S}_{3.60}\text{O}_{0.18}\text{C}_{0.027}$ (酸素0.9質量%、炭素0.1質量%)の組成を得た。

【0031】この粉末をh-BNで内面を被覆した黒鉛製型に入れ、20 MPaの圧力を加えながら1673 Kまで加熱し、11時間保持した後加熱を終了させ、焼結体を作成した。得られた焼結体はX線回折法による構造解析から β 相と γ 相の混合相であることを確認した。得られた焼結体を $3 \times 3 \times 5$ (mm^3)に切り出して試料とし、ゼーベック係数を測定し、60°Cで9700 ($\mu\text{V}/\text{K}$)の値を得た。

【0032】実施例5

実施例4の粉末をさらに1472 K、7.2 ksの真空加熱を行うことにより β 単相化した後、この粉末をBNで内面を被覆した黒鉛製型に入れ、20 MPaの圧力を加えながら1673 Kまで加熱し、11時間保持した後加熱を終了させ、焼結体を作成した。得られた焼結体はX線回折法による構造解析から β 相と γ 相の混合相であることを確認した。得られた焼結体を $3 \times 3 \times 5$ (mm^3)に切り出して試料とし、ゼーベック係数を測定し、60°Cで1456 ($\mu\text{V}/\text{K}$)の値を得た。

【0033】比較例1

実施例1と同じ条件で作成した組成 $\text{La}_2\text{S}_{2.53}\text{O}_{0.18}\text{C}_{0.02}$ (O_2 ; 0.76質量%)の β 単相粉末を出発試料として、h-BNで内面を被覆した黒鉛製型に入れ、20 MPaの圧力を加えながら1523 Kまで加熱し、45分間保持した後自然冷却し焼結体を作成した。得られた焼結体はX線回折法による構造解析から β 単相であることを確認した。焼結温度が低く γ 相が生成しなかったものと推定される。この試料のゼーベック係数を測定したところ0 ($\mu\text{V}/\text{K}$)であった。これは、この試料が完全な絶縁体であることの結果である。

【0034】比較例2

実施例1と同様の La_2O_3 粉末を、 Ar 雰囲気中で温度1173Kに加熱し、8時間の硫化を行った。その結果、それらの組成は $\text{La}_{2.10}\text{S}_3\text{O}_{0.23}\text{C}_{0.05}$ (O_2 ; 0.94質量%)であった。この粉末の炭素不純物濃度は0.18質量%であった。この β 単相粉末を出発試料として、 h-BN で内面を被覆した黒鉛製型に入れ、20MPaの圧力を加えながら1973Kまで加熱し、45分間保持した後自然冷却し焼結体を作成した。得られた焼結体はX線回折法による構造解析から γ 単相であることを確認した。粉末原料中の炭素含有量が多いと焼結処理の際に酸素と反応して気化し、結果として γ 相のみになってしまったものと推定される。この試料のゼーベ*

* ック係数は392 ($\mu\text{V}/\text{K}$)であった。

【0035】比較例3

実施例4と同様の $\text{Ce}_{1.65}\text{S}_{3.00}\text{O}_{0.18}\text{C}_{0.027}$ (酸素0.9質量%、炭素0.1質量%)の組成の粉末を出発原料とした。 h-BN で内面を被覆した黒鉛製型に入れ、20MPaの圧力を加えながら1973Kまで加熱し、11時間保持した後加熱を終了させ、焼結体を作成した。得られた焼結体は γ 相単相であることを確認した。 β 相は高温での長時間保持により消滅したものと推定される。この試料を $3 \times 3 \times 5$ (mm^3)に切り出してゼーベック係数を測定した結果、60℃で234 ($\mu\text{V}/\text{K}$)の値であった。

フロントページの続き

(72)発明者 西村 聡之
茨城県つくば市竹園3-106-205
(72)発明者 平井 伸治
北海道室蘭市寿町1-13-13

(72)発明者 嶋影 和宜
北海道室蘭市水元町31-1-203
Fターム(参考) 4G030 AA55 BA05 CA01 GA09 GA29